

# Synthese von Indeno[1,2-c][1,2λ<sup>4</sup>,6]thiadiazinen aus S,S-Dialkylschwefeldiimiden

Walter Ried\* und Markus A. Jacobi<sup>1)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt,  
Laboratorium Niederrad, Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt

Eingegangen am 17. November 1987

## Synthesis of Indeno[1,2-c][1,2λ<sup>4</sup>,6]thiadiazines from S,S-Dialkylsulfur Diimides

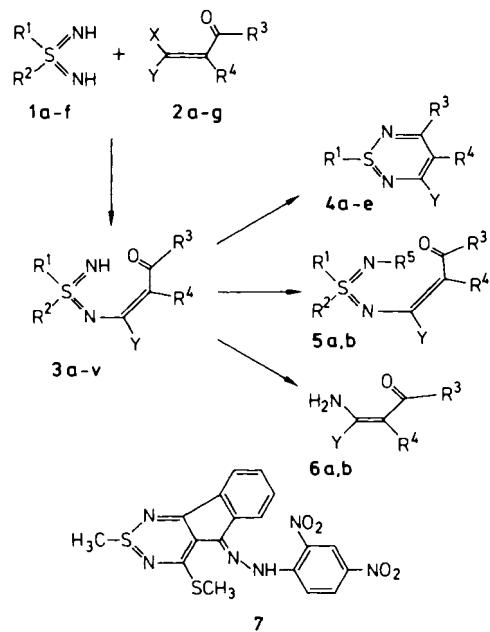
Reaction of S,S-dialkylsulfur diimides **1a–f** with (alkoxyalkyliden)-1,3-indanediones and similar compounds **2a–g** leads to *N*-monosubstituted dialkylsulfur diimides **3a–v**. From these **3c–e, k, l** can be cyclized to indeno[1,2-c][1,2λ<sup>4</sup>,6]thiadiazines **4a–e**. The reactivity of the imino group of **3** is tested by reaction with phenyl isocyanate and methane sulfonyl chloride ( $\rightarrow$  **5a, b**). Decomposition of **3g, h, u, v** under acid catalysis leads to **6a, b**.

Die Umsetzung von Dialkylschwefeldiimiden **1a–f** mit (Alkoxyalkylen)-1,3-indandionen und ähnlichen Verbindungen **2a–g** führt zu den ringoffenen Produkten **3a–v** und **6a, b** sowie zu den Indeno[1,2-c][1,2,6]thiadiazinen **4a–e**. Die *N*-monosubstituierten Dialkylschwefeldiimide **3a–v** werden in guter bis sehr guter Ausbeute erhalten. Eine Cyclisierung von **3** gelingt nur, wenn R<sup>2</sup> als stabilisiertes Kation abgespalten werden kann und wenn die Carbonylfunktion eine Ketogruppe ist.

Beim Vorliegen einer Amid- oder Ester-artigen Carbonylfunktion gelingt keine Cyclisierung, es wird eine Zersetzung der ringoffenen Verbindungen beobachtet. Beispielsweise entstehen aus **3g, h** bzw. **3u, v** durch Erhitzen in Ethanol die Verbindungen **6a** bzw. **6b**, die jedoch auf anderem Weg leichter darzustellen sind.

Die Reaktivität der freien Imidogruppe wurde ausgehend von **3m, n** durch Umsetzungen mit Methansulfonylchlorid und Phenylisocyanat untersucht, wobei **5a, b** gebildet werden.

S,S-Dialkylschwefeldiimide sind interessante Edukte zur Synthese neuartiger Heterocyclen. Von uns wurde mehrfach über die Darstellung von Thiadiazinen und Thiatriazinen ausgehend von S,S-Dialkylschwefeldiimiden und 1,3-Biselektrophilen berichtet<sup>2–4)</sup>.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>			
<b>1a</b>	Me	Me			
<b>b</b>	Me	Et			
<b>c</b>	—[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> —				
<b>d</b>	Me	Bzl			
<b>e</b>	Et	Bzl			
<b>f</b>	Bzl	Bzl			
<b>3a</b>	Me	Et			
<b>b</b>	—[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> —				
<b>c</b>	Me	Bzl			
<b>d</b>	Et	Bzl			
<b>e</b>	Bzl	Bzl			
<b>f</b>	Me	Et	H		
<b>g</b>	Me	Bzl	H		
<b>h</b>	Et	Bzl	H		
<b>i</b>	Me	Me	SMe		
<b>j</b>	—[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> —		SMe		
<b>k</b>	Me	Bzl	SMe		
<b>l</b>	Et	Bzl	SMe		
<b>m</b>	Me	Et	H		
<b>n</b>	—[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> —		H		
<b>o</b>	Me	Bzl	H		
<b>p</b>	Et	Bzl	H		
<b>q</b>	Me	Me	H		
<b>r</b>	—[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> —		SMe		
<b>s</b>	—[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> —		SMe		
<b>t</b>	—[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> —		H		
<b>4a</b>	Me				
<b>b</b>	Et				
<b>c</b>	Bzl				
<b>d</b>	Me		SMe		
<b>e</b>	Et		SMe		
<b>6a</b>	Me	Et			
<b>b</b>	—[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> —				
<b>5a</b>	Me	Et			
<b>b</b>	—[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> —				

Tab. 1. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. (°C) (Ausb. %)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
3a	2-{2-[(Ethyliminomethyl-λ <sup>6</sup> -sulfanylidene)amino]ethyliden}-1,3-indandion	132 (Zers.) (69)	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (276.4)	Ber. 60.85 5.84 10.14 Gef. 61.05 5.82 10.35
3b	2-{2-[(Tetrahydro-1-imino-1λ <sup>6</sup> -thiophen-1-yliden)amino]ethyliden}-1,3-indandion	125 (Zers.) (69)	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (288.4)	Ber. 62.48 5.59 9.71 Gef. 62.43 5.66 9.61
3c	2-{2-[(Benzyliminomethyl-λ <sup>6</sup> -sulfanylidene)amino]ethyliden}-1,3-indandion	124 (Zers.) (62)	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (338.4)	Ber. 67.43 5.36 8.28 Gef. 67.54 5.52 8.51
3d	2-{2-[(Benzylethylimino-λ <sup>6</sup> -sulfanylidene)amino]ethyliden}-1,3-indandion	162 (85)	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (352.5)	Ber. 68.16 5.72 7.95 Gef. 67.96 5.78 8.06
3e	2-{2-[(Dibenzylimino-λ <sup>6</sup> -sulfanylidene)amino]ethyliden}-1,3-indandion	140 (Zers.) (72)	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (414.5)	Ber. 72.44 5.35 6.76 Gef. 72.16 5.63 7.00
3f	2-{[(Ethyliminomethyl-λ <sup>6</sup> -sulfanylidene)amino]methylen}-1,3-indandion	179 (Zers.) (84)	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (262.3)	Ber. 59.52 5.38 10.68 Gef. 59.69 5.43 10.51
3g	2-{[(Benzyliminomethyl-λ <sup>6</sup> -sulfanylidene)amino]methylen}-1,3-indandion	170 (84)	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (324.4)	Ber. 66.65 4.97 8.64 Gef. 66.51 4.87 8.60
3h	2-{[(Benzylethylimino-λ <sup>6</sup> -sulfanylidene)amino]methylen}-1,3-indandion	178 (Zers.) (89)	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (338.4)	Ber. 67.43 5.36 8.28 Gef. 67.33 5.32 8.57
3i	2-{[(Iminodimethyl-λ <sup>6</sup> -sulfanylidene)amino](methylthio)methylen}-1,3-indandion	172 (71)	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (294.4)	Ber. 53.04 4.79 9.52 Gef. 53.17 5.03 9.62
3j	2-{[(Tetrahydro-1-imino-1λ <sup>6</sup> -thiophen-1-yliden)amino](methylthio)methylen}-1,3-indandion	154 (Zers.) (78)	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (320.4)	Ber. 56.23 5.03 8.74 Gef. 56.47 5.17 8.51
3k	2-{[(Benzyliminomethyl-λ <sup>6</sup> -sulfanylidene)amino](methylthio)methylen}-1,3-indandion	127 (Zers.) (65)	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (370.5)	Ber. 61.60 4.90 7.56 Gef. 61.54 5.00 7.80
3l	2-{[(Benzylethylimino-λ <sup>6</sup> -sulfanylidene)amino](methylthio)methylen}-1,3-indandion	142 (Zers.) (58)	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (384.5)	Ber. 62.47 5.24 7.29 Gef. 62.55 5.43 7.45
3m	1-Acetyl-3-{[(ethyliminomethyl-λ <sup>6</sup> -sulfanylidene)amino]methylen}-1,3-dihydro-2H-indol-2-on	161 (96)	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (291.4)	Ber. 57.71 5.88 14.42 Gef. 57.43 5.61 14.17
3n	1-Acetyl-1,3-dihydro-3-{[(tetrahydro-1-imino-1λ <sup>6</sup> -thiophen-1-yliden)amino]methylen}-2H-indol-2-on	148 (Zers.) (89)	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (303.4)	Ber. 59.39 5.65 13.85 Gef. 59.26 5.81 13.58
3o	1-Acetyl-3-{[(benzyliminomethyl-λ <sup>6</sup> -sulfanylidene)amino]methylen}-1,3-dihydro-2H-indol-2-on	175 (Zers.) (73)	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (353.4)	Ber. 64.57 5.42 11.89 Gef. 64.63 5.40 11.72
3p	1-Acetyl-3-{[(benzylethylimino-λ <sup>6</sup> -sulfanylidene)amino]methylen}-1,3-dihydro-2H-indol-2-on	143 (87)	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (367.5)	Ber. 65.37 5.76 11.44 Gef. 65.56 5.66 11.36
3q	5-{[(Iminodimethyl-λ <sup>6</sup> -sulfanylidene)amino](methylthio)methylen}barbitursäure	188 (80)	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (276.3)	Ber. 34.77 4.38 20.28 Gef. 34.86 4.21 20.43
3r	5-{[(Methylthio)(tetrahydro-1-imino-1λ <sup>6</sup> -thiophen-1-yliden)amino]methylen}barbitursäure	180 (Zers.) (53)	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (302.4)	Ber. 39.72 4.67 18.53 Gef. 39.79 4.79 18.32
3s	2,2-Dimethyl-5-{[(methylthio)(tetrahydro-1-imino-1λ <sup>6</sup> -thiophen-1-yliden)amino]methylen}-1,3-dioxan-4,6-dion	161 (Zers.) (85)	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (318.4)	Ber. 45.27 5.70 8.80 Gef. 45.25 5.77 8.92
3t	2,2-Dimethyl-5-{[(tetrahydro-1-imino-1λ <sup>6</sup> -thiophen-1-yliden)amino]methylen}-1,3-dioxan-4,6-dion	179 (92)	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (272.3)	Ber. 48.52 5.92 10.29 Gef. 48.62 5.94 10.25
3u	5-{[(Benzyliminomethyl-λ <sup>6</sup> -sulfanylidene)amino]methylen}-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion	127 (53)	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (322.4)	Ber. 55.89 5.63 8.69 Gef. 55.76 5.43 8.72
3v	5-{[(Benzylethylimino-λ <sup>6</sup> -sulfanylidene)amino]methylen}-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion	140 (54)	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (336.4)	Ber. 57.13 5.99 8.33 Gef. 57.00 6.00 8.56
4a	2,4-Dimethyl-5H-indeno[1,2-c][1,2λ <sup>4</sup> ,6]-thiadiazin-5-on	135 (13)	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> OS (230.3)	Ber. 62.59 4.38 12.16 Gef. 62.48 4.53 12.42
4b	2-Ethyl-4-methyl-5H-indeno[1,2-c][1,2λ <sup>4</sup> ,6]-thiadiazin-5-on	101 (12)	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> OS (244.3)	Ber. 63.91 4.95 11.47 Gef. 63.90 5.07 11.34
4c	2-Benzyl-4-methyl-5H-indeno[1,2-c][1,2λ <sup>4</sup> ,6]-thiadiazin-5-on	108 (3)	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OS (306.4)	Ber. 70.56 4.61 9.14 Gef. 70.36 4.73 9.02
4d	2-Methyl-4-(methylthio)-5H-indeno[1,2-c][1,2λ <sup>4</sup> ,6]-thiadiazin-5-on	198 (Zers.) (16)	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> (262.3)	Ber. 54.94 3.84 10.68 Gef. 55.21 4.09 10.63
4e	2-Ethyl-4-(methylthio)-5H-indeno[1,2-c][1,2λ <sup>4</sup> ,6]-thiadiazin-5-on	121 (26)	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> (276.4)	Ber. 56.50 4.38 10.14 Gef. 56.62 4.43 10.05
5a	1-Acetyl-3-{[[ethylmethyl[(phenylcarbamoyl)imino]-λ <sup>6</sup> -sulfanylidene]amino]methylen}-1,3-dihydro-2H-indol-2-on	107 (84)	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S (410.5)	Ber. 61.45 5.40 13.65 Gef. 61.18 5.54 13.36
5b	1-Acetyl-1,3-dihydro-3-{[[tetrahydro(methylsulfonyl)imino]-1λ <sup>6</sup> -thiophen-1-yliden]amino}methylen}-2H-indol-2-on	190 (Zers.) (79)	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (381.5)	Ber. 50.38 5.02 11.02 Gef. 50.30 5.05 11.12
6a	2-(Aminomethylen)-1,3-indandion	214 (17)	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> (216.3)	Ber. 69.36 4.07 8.09 Gef. 69.40 4.23 8.08
6b	5-(Aminomethylen)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion	206 (47)	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>4</sub> (171.2)	Ber. 49.12 5.30 8.18 Gef. 49.37 5.50 8.05
7	4d-2,4-Dinitrophenylhydrazone	100 (Zers.) (62)	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (442.5)	Ber. 48.86 3.19 18.99 Gef. 49.08 3.46 18.73

Die Indenothiadiazine **4a–e** sind rote Feststoffe, die im UV-Spektrum folgende Absorptionsmaxima zeigen: 236, 275, 285, 309 und 358 nm.

Von **4d** ausgehend wurde das Phenylhydrazon **7** hergestellt. Die Verbindungen, in denen das Schwefelatom ein Chiralitätszentrum darstellt, wurden als Racemate gewonnen.

Sowohl die Dialkylschwefeldiimide **1a–f** als auch die Edukte **2a–g** sind leicht zugänglich<sup>5–10)</sup>.

Den Firmen *Degussa AG* und *Hoechst AG* gilt unser Dank für die freundliche Bereitstellung von Chemikalien. M. A. J. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Elektrothermal 6304. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 398; KBr-Preßlinge. – UV-Spektren: Perkin-Elmer 555 UV-VIS. – Elementaranalysen: Heraeus CHN-Rapid. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WH-270 und AM-300. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker AM-300; TMS interner Standard; [D<sub>6</sub>]DMSO als Lösungsmittel. – Analytische Daten und Namen der dargestellten Verbindungen s. Tab. 1, spektroskopische Eigenschaften s. Tab. 2, 3.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3a–r:* Lösungen von 5.0 mmol **1a–f** in 20 ml wasserfreiem Acetonitril werden bei 20 °C portionsweise mit 5.0 mmol **2a–e** versetzt. Je nach Reaktivität der Edukte fällt das Produkt nach wenigen Minuten oder erst nach mehreren Stunden aus. Es wird abgesaugt und aus Ethanol oder Acetonitril umkristallisiert.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3s–v:* Lösungen von 5.0 mmol **1c–e** in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden mit 5.0 mmol **2f,g** versetzt und unter Rückfluß erhitzt, bis das Edukt

Tab. 2. IR-Daten von 3–7

Nr.	(IR cm <sup>-1</sup> )
3c	3190 (NH); 3070, 3030, 3000 (Aryl); 2990, 2910 (Alkyl); 1685, 1610 (CO)
3h	3200 (NH); 3040 (Aryl); 2970, 2920 (Alkyl); 1685, 1630 (CO)
3l	3300 (NH); 3060 (Aryl); 2970, 2940, 2920 (Alkyl); 1680, 1640 (CO)
3o	3250 (NH); 3060, 3000 (Aryl); 2960, 2910 (Alkyl); 1680 (CO)
3q	3290, 3140 (NH); 3020, 3000 (Aryl); 2920 (Alkyl); 1755, 1720, 1690 (CO)
3s	3350 (NH); 2950, 2870 (Alkyl); 1690, 1640 (CO)
3u	3160 (NH); 2990, 2910 (Alkyl); 1710, 1670 (CO)
4b	3040 (Aryl); 2950, 2910 (Alkyl); 1665 (CO)
4e	3050 (Aryl); 2980, 2960, 2920 (Alkyl); 1670 (CO)
5a	3300 NH; 3040, 3000 (Aryl); 2960, 2920 (Alkyl); 1700, 1635 (CO)
5b	3010 (Aryl); 2990, 2960, 2940 (Alkyl); 1715, 1695 (CO)
6a	3330, 3230 (NH <sub>2</sub> ); 1690, 1640 (CO)
6b	3400, 3260 (NH <sub>2</sub> ); 3020 (Ethylen); 2980, 2930 (Alkyl); 1715, 1675 (CO)
7	3320 (NH); 3110 (Aryl); 2970 (Alkyl);

Tab. 3. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten von 3–6

Nr.	NMR (TMS intern; δ-Werte)
3c	2.77(s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 3.38(s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 4.23(s, 1H, NH); 4.88(s, 2H, CH <sub>2</sub> ); 7.62, 7.71, 7.73(m, 9H, aromat)
3h	1.3(t, 3H, CH <sub>3</sub> ); 3.5(m, 2H, CH <sub>2</sub> ); 4.6(s, 1H, NH); 4.96(d, 2H, CH <sub>2</sub> ); 7.5(s, 5H, Phenyl); 7.7(s, 4H, aromat); 8.1(s, 1H, CH)
3l	1.29(t, 3H, CH <sub>3</sub> ); 2.24(s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 3.22(s, 1H, NH); 3.53(m, 2H, CH <sub>2</sub> ); 5.35(s, 2H, CH <sub>2</sub> ); 7.45, 7.63 (m, 9H, aromat); - 6.33(CH <sub>3</sub> ); 13.4(CH <sub>3</sub> ); 49.38(CH <sub>2</sub> ); 62.15(CH <sub>2</sub> ); 107.2(C-2); 120.78, 128.63, 128.84, 128.95, 131.53, 132.88, 138.41(aromat); 174.00(methylen); 189.01(CO)
3o	2.59(s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 3.28(s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 4.19(s, 1H, NH); 4.9(q, 2H, CH <sub>2</sub> ); 7.09, 7.84, 8.08(m, 4H, aromat); 7.42, 7.49(m, 5H, phenyl); 8.17(s, 1H, CH)
3q	2.23(s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 3.6(s, 6H, CH <sub>3</sub> ); 3.16(s, 1H, NH); 10.24(s, 2H, NH)
3s	1.6(s, 6H, CH <sub>3</sub> ); 2.23(m, 7H, CH <sub>3</sub> und CH <sub>2</sub> ); 3.60, 3.85(m, 4H, CH <sub>2</sub> ); 3.64(s, 1H, NH)
3u	1.57(s, 6H, CH <sub>3</sub> ); 3.32(s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 4.44(s, 1H, NH); 4.9(dd, 2H, CH <sub>2</sub> ); 7.4–7.5(m, 5H, aromat); 8.44(s, 1H, CH)
4b	1.23(t, 3H, CH <sub>3</sub> ); 2.45(s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 3.26(m, 2H, CH <sub>2</sub> ); 7.7(m, 4H, aromat)
4e	1.24(t, 3H, CH <sub>3</sub> ); 2.4(s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 3.29(m, 2H, CH <sub>2</sub> ); 7.57–7.75(m, 4H, aromat); - 6.0(CH <sub>3</sub> ); 11.0(CH <sub>3</sub> ); 46.0(CH <sub>2</sub> ); 98.0(C-2); 122, 132, 133, 136.6, 137(aromat); 172.0(C-1); 174.0(C-4); 185.0(CO)
5a	1.44(t, 3H, CH <sub>3</sub> ); 2.58(s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 3.79(s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 3.96(q, 2H, CH <sub>2</sub> ); 6.96, 7.16, 7.25(m, 5H, phenyl); 7.55, 7.90, 8.10(m, 4H, aromat); 8.13(s, 1H, CH); 9.76(s, 1H, NH)
5b	2.36(m, 4H, CH <sub>2</sub> ); 2.61(s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 3.10(s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 4.05(m, 4H, CH <sub>2</sub> ); 7.18, 7.90, 8.10(m, 4H, aromat); 8.1(s, 1H, CH)
6b	1.60(s, 6H, CH <sub>3</sub> ); 8.07(m, 1H, CH); 9.22(d, 2H, CH <sub>2</sub> ) – 26.33(CH <sub>3</sub> ); 84.17(methylen); 103.37(C-5); 158, 98(CO)

**2** im DC verschwunden ist. Das Produkt fällt aus der abgekühlten Lösung aus; es kann aus Ethanol umkristallisiert werden.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4a–e:* 3.0 mmol **3c–e,k,l** werden in Acetonitril unter Zusatz von wenig Ethanol gelöst. Dann wird unter Rückfluß erhitzt, bis das Edukt im DC verschwunden ist. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel; Chloroform/Essigester 1:1) ergibt das Produkt, das aus Ethanol/Ether kristallisiert.

*Darstellung von 5a:* 1020 mg (3.5 mmol) **3m** werden mit 40 ml Methylenchlorid und 400 mg Phenylisocyanat 16 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird eingedampft und säulenchromatographisch (Kieselgel; Chloroform/Essigester 1:1) gereinigt. Das Produkt kristallisiert aus dem isolierten Öl.

**Darstellung von 5b:** 910 mg (3.0 mmol) **3n** werden mit 20 ml Methylenchlorid und 1.0 ml Triethylamin versetzt. 460 mg (4.0 mmol) Methansulfonylchlorid in 10 ml Methylenchlorid werden zugetropft. Nach etwa 2 h bei 20°C fällt das farblose Produkt aus.

**Darstellung von 6a,b:** Lösungen von 1.0 mmol **3g,h** bzw. **3u,v** in Ethanol werden unter Zusatz von 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen der Lösung kristallisiert das Produkt in der Kälte.

**Darstellung von 7:** Die Lösung von 104.9 mg (0.40 mmol) **4d** und 237.8 mg (1.2 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazone in 20 ml 50proz. Essigsäure und 10 ml Ethanol wird 12 h unter Rückfluß erhitzt. Das Produkt kristallisiert in der Kälte aus.

#### CAS-Registry-Nummern

**1a:** 13904-95-5 / **1b:** 26073-50-7 / **1c:** 53245-06-0 / **1d:** 30223-22-4 / **1e:** 30223-23-5 / **1f:** 30223-27-9 / **2a:** 46383-34-0 / **2b:** 59117-83-8 / **2c:** 65472-87-9 / **2d:** 64230-48-4 / **2e:** 109480-64-0 / **2f:** 100981-05-3 / **2g:** 15568-86-2 / **3a:** 112424-35-8 / **3b:** 112424-36-9 / **3c:** 112424-37-0 / **3d:** 112424-38-1 / **3e:** 112424-39-2 / **3f:** 112424-

40-5 / **3g:** 112424-41-6 / **3h:** 112424-42-7 / **3i:** 112424-43-8 / **3j:** 112424-44-9 / **3k:** 112424-45-0 / **3l:** 112424-46-1 / **3m:** 112424-47-2 / **3n:** 112424-48-3 / **3o:** 112424-49-4 / **3p:** 112424-50-7 / **3q:** 112424-51-8 / **3r:** 112424-52-9 / **3s:** 112424-53-0 / **3t:** 112424-54-1 / **3u:** 112424-55-2 / **3v:** 112424-56-3 / **4a:** 112424-57-4 / **4b:** 112424-58-5 / **4c:** 112424-59-6 / **4d:** 112424-60-9 / **4e:** 112424-61-0 / **5a:** 112424-62-1 / **5b:** 112424-63-2 / **6a:** 38301-15-4 / **6b:** 15568-88-4 / **7:** 112424-64-3

<sup>1)</sup> M. A. Jacobi, Teil der geplanten *Dissertation*, Univ. Frankfurt a. M., 1988.

<sup>2)</sup> W. Ried, M. A. Jacobi, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1745.

<sup>3)</sup> W. Ried, M. A. Jacobi, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1455.

<sup>4)</sup> W. Ried, M. A. Jacobi, *Chem. Ber.* **121** (1988) 383.

<sup>5)</sup> M. Haake in *Topics on Sulfur Chemistry* (A. Senning, Ed.), Vol. 1, S. 187, Thieme, Stuttgart 1976, und dort zitierte Literatur.

<sup>6)</sup> E. B. Knott, *J. Org. Chem.* **19** (1954) 1482.

<sup>7)</sup> M. Augustin, *J. Prakt. Chem.* **321** (2) (1979) 205.

<sup>8)</sup> H. Behringer, H. Weissauer, *Chem. Ber.* **85** (1952) 774.

<sup>9)</sup> Xian Huang, *Synthesis* **1986**, 967.

<sup>10)</sup> O. E. Polansky, *Monatsh. Chem.* **98** (1967) 564.

[317/87]